

1021555

LITERATUUR KOPIEEN

(51)

Int. Cl. 2:

C 09 D 11/08

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



DT 26 11 312 A 1

(11)

# Offenlegungsschrift 26 11 312

(21)

Aktenzeichen:

P 26 11 312.2

(22)

Anmeldetag:

17. 3. 76

(43)

Offenlegungstag:

29. 9. 77

(30)

Unionspriorität:

(32) (33) (31) —

(54)

Bezeichnung:

Druckfarbe

(71)

Anmelder:

American Can Co., Greenwich, Conn. (V.St.A.)

(74)

Vertreter:

Fincke, H., Dr.-Ing.; Bohr, H., Dipl.-Ing.; Staeger, S., Dipl.-Ing.;  
Kneißl, R., Dr.rer.nat.; Pat.-Anwälte, 8000 München

(72)

Erfinder:

Tan, William Eric, St. Appleton; Banczak, Daniel Philip, Neenah;  
Wis. (V.St.A.)

DT 26 11 312 A 1

P a t e n t a n s p r ü c h e

① Druckfarbe zur Verwendung beim Strahldruck-Drucken, dadurch gekennzeichnet, daß sie im wesentlichen folgendes enthält:

(a) etwa 1 bis 25 Gew.% einer Harzkomponente,  
(b) etwa 0,5 bis 5 Gew.% einer Färbekomponente,  
(c) 0 bis etwa 30 Gew.% eines Lösungsmittelmodifizierungsmittels aus der Gruppe Äthylenglykol-monomethyläther, Äthylenglykol-monoäthyläther, Propylenglykol-monomethyläther und Propylenglykol-monoäthyläther,

(d) einen Elektrolyten in einer Menge von 0 bis etwa 2 Gew.%,

(e) als Restmenge der Druckfarbe ein Gemisch aus Wasser und einem niederen aliphatischen einwertigen Alkohol mit höchstens 3 Kohlenstoffatomen, wobei das Verhältnis Wasser:Alkohol 1:1,5 bis 1:10 beträgt, wobei die Verhältnismengen des Wassers und des Alkohols innerhalb dieser Grenzen so bemessen sind, daß die Druckfarbe eine Oberflächenspannung bei 20,0°C von etwa 22 bis 40 dyn cm und eine Viskosität bei 20,0°C von etwa 1,75 bis 10 cP hat, und wobei die Druckfarbe einen pH-Wert von 8,0 bis 9,5 und einen spezifischen Widerstand von weniger als 1000 Ohm-cm aufweist.

2. Druckfarbe zur Verwendung beim Strahldruck-Drucken, dadurch gekennzeichnet, daß sie im wesentlichen folgendes enthält:

(a) etwa 1 bis 25 Gew.% Schellack,  
(b) etwa 0,5 bis 5 Gew.% eines basischen Farbstoffs,  
(c) 0 bis etwa 30 Gew.% eines Lösungsmittelmodifizierungsmittels aus der Gruppe Äthylenglykol-monomethyläther, Äthylenglykol-monoäthyläther, Propylenglykol-monomethyläther und Propylenglykol-monoäthyläther,

(d) einen Elektrolyten in einer Menge von unterhalb etwa 2 Gew.%, die wirksam ist, um den spezifischen Widerstand

2.

der Druckfarbe signifikant zu beeinflussen, und

(e) als Restmenge der Druckfarbe ein Gemisch aus Wasser und einem niederen aliphatischen einwertigen Alkohol mit höchstens 3 Kohlenstoffatomen, wobei das Verhältnis Wasser:Alkohol 1:1,5 bis 1:10 beträgt, wobei die Verhältnismengen des Wassers und des Alkohols innerhalb dieser Grenzen so bemessen sind, daß die Druckfarbe eine Oberflächenspannung bei 20,0°C von etwa 22 bis 40 dyn cm und eine Viskosität bei 20,0°C von etwa 1,75 bis 10 cP hat, und wobei die Druckfarbe einen pH-Wert von 8,0 bis 9,5 und einen spezifischen Widerstand von weniger als 1000 Ohm-cm hat.

3. Druckfarbe nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Schellackmenge etwa 1 bis etwa 17 Gew.% beträgt und daß die Druckfarbe eine Viskosität bei 20,0°C von etwa 1,75 bis 5 cP hat.

4. Druckfarbe nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Schellackmenge etwa 1 bis etwa 12 Gew.% beträgt und daß die Druckfarbe eine Viskosität bei 20,0°C von etwa 1,75 bis 3 cP und einen spezifischen Widerstand unterhalb etwa 200 Ohm-cm aufweist.

5. Druckfarbe nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Druckfarbe einen Elektrolyten aus der Gruppe Dimethylamin-hydrochlorid und Lithiumchlorid in einer Menge von etwa 0,7 bis 2 Gew.% enthält.

6. Druckfarbe zur Verwendung beim Strahldruck-Drucken, dadurch gekennzeichnet, daß sie im wesentlichen folgendes enthält:

- (a) etwa 1 bis 7 Gew.% Schellack,
- (b) etwa 0,7 bis 2 Gew.% eines Elektrolyten,
- (c) etwa 0,5 bis 5 Gew.% eines basischen Farbstoffs,
- (d) etwa 0 bis 30 Gew.% Äthylenglykol-monomethyläther,

3.

(e) als Restmenge der Druckfarbe ein Gemisch aus Wasser und einem niederen aliphatischen einwertigen Alkohol, wobei das Verhältnis von Wasser zu Alkohol 1:1,5 bis 1:10 beträgt, wobei die Verhältnismengen der Komponenten innerhalb der genannten Grenzen so bemessen sind, daß die Druckfarbe eine Oberflächenspannung bei 20,0°C von etwa 22 bis 40 dyn cm, eine Viskosität bei 20,0°C von etwa 1,75 bis 3,0 cP, einen Widerstand von weniger als etwa 200 Ohm-cm und einen pH-Wert von 8,0 bis 9,5 hat.

7. Druckfarbe nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Elektrolyt aus der Gruppe Dimethylamin-hydrochlorid und Lithiumchlorid ausgewählt ist, daß der niedere aliphatische Alkohol aus der Gruppe Methanol und Gemische aus Methanol und Äthanol ausgewählt ist und daß das Verhältnis Wasser:Alkohol 1:1,5 bis 1:5 beträgt.

8. Druckfarbe nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Färbekomponente Victoriablau ist.

9. Druckfarbe nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Victoriablau in einer Menge von 0,5 bis 2,5 Gew.% vorhanden ist, daß der Äthylenglykolmonomethyläther in einer Menge von 10 bis 30 Gew.% vorhanden ist und daß das Verhältnis Wasser:Alkohol etwa 1:3,0 beträgt.

10. Druckfarbe nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Färbekomponente Rhodamin in einer Menge von etwa 2 bis 3 Gew.% ist und daß das Verhältnis Wasser:Alkohol etwa 1:3,7 ist.

11. Druckfarbe zur Verwendung in einer Strahldruck-Druckvorrichtung mit einer Oberflächenspannung bei 20,0°C von etwa 22 bis 40 dyn cm, einem mit Ammoniumhydroxid auf 8,0 bis 9,5 eingestellten pH-Wert, einem Widerstand von w -

12. Druckfarbe für das Strahldruck-Drucken, dadurch gekennzeichnet, daß sie in echter Lösung im wesentlichen die folgenden Komponenten enthält:

540	"	Methanol
105	"	Äthanol
175	"	Wasser
45	"	Schellack
14,6	"	Lithiumchlorid
9	"	Ammoniumhydroxid mit 26°Bé.

13. Druckfarbe für das Strahldruck-Drucken, dadurch gekennzeichnet, daß sie in Lösung im wesentlichen etwa folgendes enthält:

14	Gew. Teile	Victoriablau-Farbstoff
580	"	Methanol
220	"	Wasser
10	"	Ammoniumhydroxid mit 26°Bé
16	"	Lithiumchlorid
48	"	Schellack
112	"	Äthanol und
220	"	Äthylenglykol-monomethyläther.

14. Druckfarbe für das Strahldruck-Drucken, dadurch gekennzeichnet, daß sie in Lösung im wesentlichen die folgenden Komponenten enthält:

- (a) etwa 1 bis 17 Gew.% Schellack,
- (b) etwa 0,5 bis 5 Gew.% basischen Farbstoff,
- (c) 0 bis etwa 30 Gew.% eines Lösungsmittelmodifizierungsmittels aus der Gruppe Äthylenglykol-monomethyläther, Äthylenglykol-monoäthyläther, Propylenglykol-monomethyläther und Propylenglykol-monoäthyläther,

(d) einen Elektrolyten in einer Menge von 0 bis etwa 2 Gew.%, und

(e) als Restmenge der Druckfarbe ein Gemisch aus Wasser und einem niedrigen aliphatischen einwertigen Alkohol mit höchstens 3 Kohlenstoffatomen, wobei das Verhältnis Wasser:Alkohol 1:1,5 bis 1:10 beträgt, wobei die Verhältnismengen des Wassers und des Alkohols innerhalb dieser Grenzen so bemessen sind, daß die Druckfarbe eine Oberflächenspannung bei 20,0°C von etwa 22 bis 40 dyn cm und eine Viskosität bei 20,0°C von etwa 1,75 bis 5 cP hat, und wobei die Druckfarbe einen pH-Wert von 8,0 bis 9,5 und einen spezifischen Widerstand von weniger als 1000 Ohm-cm hat.

15. Druckfarbe für das Strahldruck-Drucken, dadurch gekennzeichnet, daß sie in Lösung im wesentlichen die folgenden Komponenten enthält:

709839/0183

6

(a) etwa 1 bis 17 Gew.% Schellack,  
(b) etwa 0,5 bis 5 Gew.% eines basischen Farbstoffs,  
(c) 0 bis etwa 30 Gew.% eines Lösungsmittelmodifizierungsmittels aus der Gruppe Äthylenglykol-monomethyläther, Äthylenglykol-monoäthyläther, Propylenglykol-monomethyläther und Propylenglykol-monoäthyläther, und

(d) als Restmenge der Druckfarbe ein Gemisch aus Wasser und einem niedrigen aliphatischen einwertigen Alkohol mit höchstens 3 Kohlenstoffatomen, wobei das Verhältnis von Wasser zu Alkohol 1:1,5 bis 1:10 beträgt, wobei die Verhältnismengen des Wassers und des Alkohols innerhalb dieser Grenzen so bemessen sind, daß die Druckfarbe eine Oberflächenspannung bei 20,0°C von etwa 22 bis 40 dyn cm und eine Viskosität von etwa 1,75 bis 5 cP bei 20,0°C hat, und wobei die Druckfarbe einen pH-Wert von 8,0 bis 9,5 und einen spezifischen Widerstand von etwa 500 bis 1000 Ohm-cm hat.

16. Druckfarbe für das Strahldruck-Drucken, dadurch gekennzeichnet, daß sie in Lösung im wesentlichen die folgenden Komponenten enthält:

(a) etwa 1 bis 12 Gew.% Schellack,  
(b) etwa 0,5 bis 5 Gew.% eines basischen Farbstoffs,  
(c) 0 bis etwa 30 Gew.% eines Lösungsmittelmodifizierungsmittels aus der Gruppe Äthylenglykol-monomethyläther, Äthylenglykol-monoäthyläther, Propylenglykol-monomethyläther und Propylenglykol-monoäthyläther, und

(d) als Restmenge der Druckfarbe ein Gemisch aus Wasser und einem niedrigen aliphatischen einwertigen Alkohol mit höchstens 3 Kohlenstoffatomen, wobei das Verhältnis Wasser:Alkohol 1:1,5 bis 1:10 beträgt, wobei die Verhältnismengen des Wassers und des Alkohols innerhalb dieser Grenzen so bemessen sind, daß die Druckfarbe eine Oberflächenspannung bei 20,0°C von etwa 22 bis 40 dyn cm und eine Viskosität bei 20,0°C von etwa 1,75 bis 3 cP hat, und wobei die Druckfarbe einen pH-Wert von 8,0 bis 9,5 und einen spezifischen Widerstand von weniger als 1000 Ohm-cm hat.

709839/0183

17. Druckfarbe nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkoholkomponente ein Gemisch aus Äthylalkohol und Propylalkohol ist und daß die Viskosität 3 bis etwa 5 cP bei 20,0°C beträgt.
18. Druckfarbe nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkoholkomponente ein Gemisch aus Methyl- und Äthylalkohol ist und daß die Viskosität 1,90 bis 3 cP bei 20,0°C beträgt.
19. Druckfarbe nach einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß sie etwa 1 bis 17 Gew.% Schellack enthält.
20. Druckfarbe nach einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß sie etwa 1 bis 12 Gew.% Schellack enthält.
21. Druckfarbe für das Strahldruck-Drucken, dadurch gekennzeichnet, daß sie in Lösung im wesentlichen die folgenden Komponenten enthält:
- (a) etwa 1 bis 7 Gew.% Schellack,
  - (b) etwa 0,7 bis 2 Gew.% eines Elektrolyten,
  - (c) etwa 0,5 bis 5 Gew.% eines basischen Farbstoffs,
  - (d) etwa 0 bis 30 Gew.% Äthylenglykol-monomethyläther, und
  - (e) als Restmenge der Druckfarbe ein Gemisch aus Wasser und einem niedrigen aliphatischen einwertigen Alkohol, wobei das Verhältnis Wasser:Alkohol 1:1,5 bis 1:10 beträgt, wobei die Verhältnismengen dieser Komponenten innerhalb der Grenzen so bemessen sind, daß die Druckfarbe eine Oberflächenspannung bei 20,0°C von etwa 22 bis 40 dyn cm, eine Viskosität bei 20,0°C von etwa 1,75 bis 3,0 cP, einen Widerstand von weniger als etwa 200 Ohm-cm und einen pH-Wert von 8,0 bis 9,5 hat.



22. Druckfarbe nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß der Elektrolyt aus der Gruppe Dimethylamin-hydrochlorid und Lithiumchlorid ausgewählt ist, daß der niedrige aliphatische Alkohol aus der Gruppe Methanol und Gemische aus Methanol und Äthanol ausgewählt ist und daß das Verhältnis von Alkohol zu Wasser 1:1,5 bis 1:5 beträgt.

23. Druckfarbe nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, daß die Färbekomponente Victoriablau ist.

24. Druckfarbe nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, daß das Victoriablau in einer Menge von 0,5 bis 2,5 Gew.% vorhanden ist, daß der Äthylenglykolmonomethyläther in einer Menge von 10 bis 30 Gew.% vorhanden ist und daß das Verhältnis von Wasser zu Alkohol etwa 1:3,0 beträgt.

25. Druckfarbe nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, daß die Färbekomponente Rhodamin in einer Menge von etwa 2 bis 3 Gew.% ist und daß das Verhältnis von Wasser zu Alkohol etwa 1:3,7 beträgt.

26. Druckfarbe für eine Strahldruck-Druckvorrichtung mit einer Oberflächenspannung bei 20,0°C von etwa 22 bis 40 dyn cm, einem mit Ammoniumhydroxid auf 8,0 bis 9,5 eingestellten pH-Wert, einem Widerstand von weniger als etwa 500 Ohm-cm und einer Viskosität bei 20,0°C von weniger als etwa 1,75 bis 3 cP, dadurch gekennzeichnet, daß sie im wesentlichen Schellack in einer Menge von etwa 1 bis 7 Gew.%, bezogen auf die Druckfarbe, einen Elektrolyten aus der Gruppe Dimethylamin-hydrochlorid und Lithiumchlorid in einer Menge von etwa 0,25 bis 2 Gew.%, bezogen auf die Druckfarbe, ein Färbemittel 1 aus der Gruppe basische Farbstoffe in einer Menge von 0,5 bis 5 Gew.%, bezogen auf die Druckfarbe, und als Rstmenge im wesentlichen in Gemisch

aus Wasser und niedrigen aliphatischen Alkoholen bei einem Verhältnis von Wasser zu Alkohol von 1:1,5 bis 1:10 enthält.

27. Druckfarbe für das Strahldruck-Drucken, dadurch gekennzeichnet, daß sie in echter Lösung die folgenden Komponenten enthält:

20 Gew.Teile	Rhodamin
540 "	Methanol
105 "	Äthanol
175 "	Wasser
45 "	Schellack
14,6 "	Lithiumchlorid und
9 "	Ammoniumhydroxid mit 26 <sup>0</sup> Bé,

wobei die Druckfarbe eine Viskosität bei 20,0°C von etwa 2,0 cP, einen Widerstand von etwa 140 Ohm-cm, einen pH-Wert von etwa 8,7 und eine Oberflächenspannung bei 20,0°C von etwa 31 bis 32 dyn cm hat.

28. Druckfarbe für das Strahldruck-Drucken, dadurch gekennzeichnet, daß sie in Lösung etwa folgendes enthält:

14 Gew.Teile	Victoriablau
580 "	Methanol
220 "	Wasser
10 "	Ammoniumhydroxid mit 26 <sup>0</sup> Bé
16 "	Lithiumchlorid
48 "	Schellack
112 "	Äthanol und
220 "	Äthylenglykol-monomethyläther.

29. Druckfarbe für das Strahldruck-Drucken, dadurch gekennzeichnet, daß sie in Lösung die folgenden Komponenten enthält:

(a) etwa 1 bis 25 Gew.% einer alkohollöslichen Harzkomponente, die einen Klobstoff gegenüber verschiedenen

Oberflächen mit Einschluß von Metalloberflächen darstellt,

(b) etwa 0,5 bis 5 Gew.% eines basischen Farbstoffs,

(c) 0 bis etwa 30 Gew.% eines Lösungsmittelmodifizierungsmittels aus der Gruppe Äthylenglykol-monomethyläther, Äthylenglykol-monoäthyläther, Propylenglykol-monomethyläther und Propylenglykol-monoäthyläther, und

(d) als Restmenge der Druckfarbe ein Gemisch aus Wasser und einem niedrigen aliphatischen einwertigen Alkohol mit höchstens 3 Kohlenstoffatomen, wobei das Verhältnis Wasser:Alkohol 1:1,5 bis 1:10 beträgt, wobei die Verhältnismengen des Wassers und des Alkohols innerhalb dieser Grenzen zu bemessen sind, daß die Druckfarbe eine Oberflächenspannung bei 20,0°C von etwa 22 bis 40 dyn cm und eine Viskosität bei 20,0°C von etwa 1,75 bis 5 cP hat, und wobei die Druckfarbe einen pH-Wert von 8,0 bis 9,5 und einen spezifischen Widerstand von weniger als etwa 1000 Ohm-cm hat.

PATENTANWÄLTE  
DR.-ING. H. FINCKE, DIPL.-ING. H. BOHR  
DIPL.-ING. S. STAEGER, DR. rer. nat. R. KNEISSL

PATENTANWÄLTE  
DR.-ING. H. FINCKE  
DIPLOM-ING. DIETER  
DIPLOM-ING. G. TATHE  
DR. G. H. B. TATHE  
MÜLLERSTR. 101  
8000 MÜNCHEN 5

2611312  
17. MRZ. 1978

11.

Mappe 23 954  
Case 11085-1

AMERICAN CAN COMPANY  
Greenwich, Connecticut, USA

---

Druckfarbe

---

Die Erfindung betrifft eine Druckfarbe zur Verwendung in einer Druckvorrichtung, die nach dem sog. "Druckfarben-Strahl-Strahl-Druck"-Prinzip arbeitet. Das Druckfarben-Strahl-Drucken ist eine neuere Entwicklung bei der Aufbringung von dekorativen Markierungen auf eine Grundlage. Hierbei wird, allgemein ausgedrückt, eine fließfähige Druckfarbe unter Druck durch eine sehr schmale Öffnung eines Öffnungsblocks gepreßt, welcher einen piezoelektrischen Kristall enthält, der mit hoher Frequenz (50 bis 100 000 Vibrationen/sec) vibriert. Auf diese Weise wird bewirkt, daß die Druckfarbe, die durch die Öffnung strömt, in kleinste Tröpfchen aufgebrochen wird, deren Anzahl der Vibration des Kristalls gleich ist. Diese kleinsten Tröpfchen werden nun durch eine Aufladungszone geleitet, worin die einzelnen Tröpfchen in Beantwortung eines Videosignals eine elektrische Aufladung erhalten. Die Amplitude der Aufladung hängt dabei von der Amplitude des Videosignals ab. Die Tröpfchen laufen dann durch ein

709839/0183

elektrisches Feld mit fester Intensität, wodurch eine variierte Ablenkung der einzelnen Tröpfchen je nach der Intensität ihrer Ladung bewirkt wird. Hiernach läßt man die abgelenkten Tröpfchen auf das Grundlagenmedium aufprallen, das die dekorativen oder informativen Druckmarkierungen erhalten soll. Eine geeignete Vorrichtung zur Durchführung dieses Druckfarben-Strahldruckverfahrens wird z.B. in den US-Patentschriften 3 465 350 und 3 465 351 beschrieben.

Es sind schon Druckfarben, die für dieses Druckfarben-Strahldrucksystem geeignet sind, oder Strahldruck-Druckfarben, wie sie nachstehend genannt werden, entwickelt worden, die auf Papiersubstraten oder anderen Materialien mit ähnlichem Oberflächencharakter zufriedenstellende Bilder entwickeln. Die Probleme, die beim Aufdrucken auf eine Metall-  
oberfläche oder eine Metalloberfläche, die einen organischen  
Überzug, z.B. eines Epoxyharzes, tragen, auftreten, unter-  
scheiden sich beispielsweise jedoch erheblich von denjenigen, die beim Drucken auf Papier auftreten. Bislang ist noch keine Druckfarbe entwickelt worden, die sowohl den Erfordernissen beim Druckfarben-Strahldrucksystem als auch den Erfordernissen beim Aufdrucken auf metallische Oberflächen genügen. Aufgabe der Erfindung ist es daher, eine Druckfarbe zur Verfügung zu stellen, die für das Strahldrucken auf Metall Dosen bzw. -büchsen geeignet ist, wie sie z.B. zum Abpacken von Nahrungsmitteln und Getränken verwendet werden. Insbesondere soll durch die Erfindung eine solche Strahldruck-Druckfarbe zur Verfügung gestellt werden, um Markierungen bzw. Zeichen auf Aluminium Dosen bzw. -büchsen aufzudrucken, die nachfolgend pasteurisiert werden sollen. Bei dem hierin beschriebenen Strahldruck-Bedrucken von Metalloberflächen sollen auch Oberflächen von Metallbehältern in Betracht gezogen werden, die einen sehr dünnen Überzug von organischen Harzmaterialien, z.B. Überzüge, wie sie üblicherweise auf die Außenoberflächen bei der Herstellung von metallischen Nahrungsmittel- und Getränkebehältern aufgebracht werden, tragen.

13.

Um in einem Strahldrucksystem zufriedenstellend zu arbeiten, muß die Druckfarbe bei eingestellten Betriebsbedingungen der Vorrichtungen eine damit im Einklang stehende Aufbrechungslänge, Tropfengeschwindigkeit und Tropfenladung haben. Um dies zu erzielen, muß die Druckfarbe genauen Erfordernissen hinsichtlich der Viskosität und des Widerstands, der Löslichkeit und der Verträglichkeit der Komponenten, der Stabilität und der Antihautbildungseigenschaften genügen, und sie muß schließlich auch in einem geeigneten Lösungsmittel leicht wieder auflösbar sein, um ein rasches Reinigen der Maschinenteile mit einem Minimum an Anstrengungen zu ermöglichen.

Es hat sich gezeigt, daß der Arbeitsbereich der Viskosität einer Druckfarbe, die in einer Strahldruckvorrichtung mit einer Düsenöffnung mit einem Durchmesser von  $7,62 \times 10^{-3}$  cm (0,003 in.) 1,75 bis 2,20 cP bei 20,0°C (68°F) beträgt, wobei ein Viskositätswert von 1,90 cP für ein bestes Verhalten am meisten zweckmäßig ist. Die Viskosität kann zwar etwas höher sein als die obigen Werte, wenn der Durchmesser der Düse auf beispielsweise  $12,70 \times 10^{-3}$  cm (0,005 in.) erhöht wird, doch ist in jedem Fall eine Tinte mit relativ niedriger Viskosität, vorzugsweise von weniger als etwa 3 cP bei 20°C, sehr zweckmäßig. Der Widerstand kann sich von etwas weniger als 100 Ohm-cm bis etwa 200 Ohm-cm erstrecken, wobei der beste Wert etwa 150 Ohm-cm beträgt. Ein Widerstand von mehr als etwa 200 Ohm-cm bringt Probleme zum Erhalt der richtigen Aufladung auf den Tröpfchen mit sich, wodurch die Ablenkbarkeit der Tröpfchen in einem elektrischen Feld verschlechtert wird und es zu Irrtümern kommen kann.

Die Öffnung, durch die die Druckfarbe hindurchströmen muß, hat normalerweise einen Durchmesser im Bereich von  $5,08$  bis  $12,70 \times 10^{-3}$  cm (0,002 bis 0,005 in.) Um in V r-stopf n di ser Öffnung zu verm iden, ist es s hr zweckmäßig, daß all Komponenten der Druckfarbe in d m Träg rmedium in

Lösung anstelle in einem kolloiden oder einem sonstwie suspendierten Zustand vorliegen. In jedem Fall muß die vollständige Druckfarbe, um für den Gebrauch zufriedenstellend zu sein, mindestens durch ein Filter mit der Größenordnung von  $2/\mu$  hindurchgehen. Weiterhin dürfen die Komponenten der Druckfarbe in den Transportleitungen, dem Zuführungstank, der Öffnung oder einem anderen Teil des Druckfarbenzuführungssystems keine schlammartigen Abscheidungen bilden oder sich auf sonstige Weise darin ablagern. Dies muß sogar dann gelten, wenn das Lösungsmittelmedium der Druckfarbe in dem Druckfarbenzurückschickungssystem und in dem Zuführungstank geringfügig eindampft. Anders ausgedrückt bedeutet dies, daß das Lösungsmittelmedium eine umgekehrte Löslichkeit für die gelösten Komponenten der Druckfarbe haben muß, damit unerwünschte Ausfällungen verhindert werden, die die kleine Strahlöffnung verstopfen könnten. Die Druckfarbe muß auch Antihautbildungseigenschaften haben, damit während Stilllegungsperioden eine Hautbildung über der Öffnung oder dem Tank verhindert wird. Unter solchen Umständen gebildete Häute könnten sich nämlich hierauf zu kleinen, festen Teilchen aufbrechen, die die Öffnung verstopfen könnten.

Um die Reinigung der Vorrichtung nach dem Gebrauch zu erleichtern, sollten die Komponenten der Druckfarbe in einem üblichen Lösungsmittelmedium leicht löslich sein. Hierdurch wird ein allmählicher Aufstau von Druckfarbenresten in dem System verhindert, was zu einer Fehlfunktion führen könnte.

Die oben angegebenen Druckfarbeneigenschaften bestimmen sich in erster Linie durch die Erfordernisse der Druck-Strahldruckvorrichtung. Zusätzlich zu diesen Erfordernissen muß die Druckfarbe auch bestimmte andere Eigenschaften haben, die spezifisch mit dem vorgesehenen Gebrauchszweck zum Bedrucken von Metallfolien und -büchsen und insbesondere von beschichteten oder unbeschichteten Aluminiumdosen

bzw. -büchsenkörpern im Zusammenhang stehen, welche für das Abpacken von Nahrungsmitteln und Getränken vorgesehen sind.

So muß z.B. die Druckfarbe die Oberfläche der Aluminiumdose, auf der die aufgedruckten Markierungen erscheinen sollen, entsprechend benetzen. Wenn die Druckfarbe eine solche Zusammensetzung hat, daß sie die Metalloberfläche nicht ohne weiteres benetzen kann, dann bildet die Druckfarbe auf der Oberfläche Tröpfchen, und sie kann daran nicht richtig haften. In extremen Fällen wachsen diese Tröpfchen zu größeren Tropfen zusammen, die zusammenlaufen und den Druck vollständig unlesbar machen können. Dieses Problem wird oftmals durch ölige oder fettartige Rückstände verstärkt, die auf der Metalloberfläche von früheren Herstellungsstufen des Behälters her zurückgeblieben sind. Wenn andererseits die Druckfarbe eine solche Zusammensetzung hat, daß sie die Metalloberfläche zu leicht benetzt, dann flachen die Druckfarbentröpfchen ab und sie breiten sich durch Auflaufen auf der Metalloberfläche aus, wodurch die Farbtintensität der Druckfarbe vermindert wird und das Bild der angrenzenden Punkte überlappt wird. Bei einem genügend starken Ausbreiten kann das aufgedruckte Bild verschwommen und die Buchstaben unlesbar sein.

Zusätzlich zu dem Erfordernis der richtigen Benetzung der zu bedruckenden Metalloberfläche müssen die Druckfarbentröpfchen auch nach dem Aufbringen und Trocknen fest an der Oberfläche haften, so daß der Aufdruck sowohl gegenüber einer physikalischen Abrieb- oder Schleifwirkung beständig und auch gegenüber Feuchtigkeit beständig ist. Die Fähigkeit der Druckfarbe, ein gewünschtes Bild auf einer Metalloberfläche in Gegenwart von Feuchtigkeit zu bilden und beizubehalten, und die Fähigkeit, feuchtigkeitsfest zu sein, ist für solche Anwendungszwecke von großer Wichtigkeit, da die Oberflächen der Metalldosen im allgemeinen während und



16.

nach dem Druckvorgang feucht sind. Es ist insbesondere schwierig, auf Metalldosen, die einer Pasteurisierung unterworfen werden, eine zufriedenstellende Haftung der Druckfarbe aufrechtzuerhalten, da die bei diesem Prozeß angewendete Kombination von Feuchtigkeit und Hochtemperatur dazu neigt, die Farbstoffe auszubleichen und die Haftung der Druckfarbe stark zu vermindern, so daß die Druckfarbe durch nachfolgendes Abreiben oder Abschleifen leicht entfernt werden kann.

Aufgabe der Erfindung ist es, eine Druckfarbe für das Strahldruck-Aufdrucken von Markierungen bzw. Zeichen auf beschichtete oder unbeschichtete Metalldosen bzw. -büchsen zur Verfügung zu stellen, die in Kombination die erforderlichen Eigenschaften für ein zufriedenstellendes Verhalten der Druckfarbe in der Druckvorrichtung und die erforderlichen Eigenschaften, um ein zufriedenstellendes Druckbild auf den jeweiligen Substraten zu erhalten und beizubehalten, aufweist.

Diese Druckfarbe soll in jeder Hinsicht für die Aufbringung von identifizierenden Markierungen bzw. Zeichen auf die Endoberflächen von Aluminiumdosen bzw. -büchsen geeignet sein, die zum Abpacken von Nahrungsmitteln und Getränken verwendet werden.

Die meisten, herkömmlichen, flüssigen Druckfarben enthalten drei grundlegende Komponenten. Die erste Komponente ist ein Färbemittel, um eine Sichtbarkeit der aufgedruckten Markierungen bzw. Zeichen im Kontrast zu der Substratoberfläche zu erhalten. Das Färbemittel kann entweder ein Farbstoff, der in dem Druckfarbenlösungsmittelmedium löslich ist, oder ein Pigment, das in dem Lösungsmittelmedium suspendiert ist, sein. Die zweite Komponente ist ein Harz oder ein Bindemittel, das auf dem Substrat nach dem Aufdruck zurückbleibt und das den Farbstoff oder das Pigment auf der Substratoberfläche an Ort und Stelle hält. Die dritte Hauptkomponente

17.

ponente ist ein Lösungsmittel, die der Druckfarbe die notwendige Fließfähigkeit verleiht und das Harz und das Färbemittel in Lösung oder Suspension trägt. Zusätzlich zu diesen drei Komponenten, die in nahezu allen flüssigen Druckfarben gefunden werden, können verschiedene andere Bestandteile verwendet werden, z.B. Trocknungs-, Dispergierungs- und Benetzungsmittel, Weichmacher, Verdünnungsmittel und dergl. Strahldruck-Druckfarben müssen zusätzlich zu den drei grundlegenden Komponenten, die oben genannt wurden, auch eine vierte wesentliche Komponente enthalten, die durch die Natur der Vorrichtung und des Verfahrens zum Strahldrucken notwendig gemacht wird. Es handelt sich hierbei um einen Elektrolyten, der erforderlich ist, damit den Tröpfchen eine starke, reproduzierbar variable, elektrische Aufladung verliehen wird, die ihrerseits eine kontrollierte, reproduzierbare Ablenkung der Tröpfchen durch Anlegung eines elektrischen Feldes an den Strom der Tröpfchen ermöglicht. Eine hierzu geeignete Elektrolytkonzentration ist demgegenüber bei anderen Druckverfahren als dem Strahldrucken nicht erforderlich.

Obgleich Strahldruck-Druckfarben ein Färbemittel, ein Lösungsmittel und ein Bindemittel wie die herkömmlichen Druckfarben enthalten, müssen diese Komponenten für Strahldruck-Druckfarben zusätzlich zu den Erfordernissen für herkömmliche Druckfarben bestimmte Eigenschaften haben und insbesondere das Strahldrucken von Metallsubstraten, z.B. von Aluminium-, Stahl- und verzinneten Stahldosen, bringt für diese Komponenten besondere funktionelle Erfordernisse mit sich. Gemäß der Erfindung soll ein zufriedenstellendes Gleichgewicht der funktionellen Erfordernisse der Druckfarbe durch richtige Vermischung erhalten werden, so daß aus diesem Grunde die speziellen Funktionen, die für die verschiedenen Druckfarb nkompon nten von Strahldruck-Druckfarb n für Metalle erforderlich sind, hierin genauer erläutert werden.

Die Eigenschaften des Lösungsmittels und die Eigenschaften, die der Druckfarbe durch das Lösungsmittel verliehen werden, sind für die vorliegende Erfindung von übergeordneter Bedeutung. Es ist bereits zum Ausdruck gebracht worden, daß die gesamte Druckfarbenmischung eine ungewöhnlich niedrige Viskosität haben muß, wobei eine Viskosität von etwa 1,90 cP optimal ist. Da die Harzkomponenten dazu neigen, die Viskosität des Lösungsmittelmediums zu erhöhen, ist es daher erforderlich, ein Lösungsmittel zu haben, das eine sehr niedrige Viskosität zeigt, um beim Vermischen eine unerwünscht hohe Viskosität zu vermeiden. Das Erfordernis der Viskosität ist so entscheidend, daß in der Familie der einwertigen Alkohole nur Methylalkohol und Gemische aus Methyl- und Äthylalkohol eine Viskosität haben, die niedrig genug ist, daß die Druckfarbe mit einer Düsenöffnung eines Durchmessers von  $7,62 \times 10^{-3}$  cm verwendet werden kann, wie sie üblicherweise beim Strahldrucken verwendet wird. Öffnungen mit einem Durchmesser von nahezu  $12,70 \times 10^{-3}$  cm oder geringfügig mehr gestatten Druckfarben, die geringere Mengen von wassermischbaren Alkoholen mit höherer Viskosität, z.B. von Propylalkohol, enthalten.

Die Fähigkeit des Lösungsmittels, das Substrat zu benetzen, gemessen anhand der Oberflächenspannung des Lösungsmittels und der dieses enthaltenden Druckfarbenmischung, ist von großer Wichtigkeit, und sie muß sorgfältig kontrolliert werden. Wasser benetzt z. B. ein Aluminiummetallsubstrat, z.B. eine Aluminiumdose, aufgrund seiner unerwünscht hohen Oberflächenspannung (72 dyn cm bei Umgebungstemperatur) nicht, und Druckfarben mit Wassergrundlage sind zur Verwendung für das Bedrucken von Metalldosen nicht zufriedenstellend, obgleich solche Druckfarben z.B. zum Strahldrucken von Kartons verwendet worden sind, da die Kartonoberflächen durch Wasser ohne weiteres benetzt werden. Andererseits benetzen Methyl- und Äthylalkohol mit Oberflächenspannung von 22 und 23 dyn cm bei Umgebungstemperatur das Aluminium

- 19 -

so rasch, daß die Metalloberfläche von dem Lösungsmittel, das sich ausbreitet und mit anderen Tröpfchen vermischt, überflutet wird, wodurch die Begrenzungen der mit diesen Lösungsmitteln aufgedruckten Zeichen verwischt werden. Die erfindungsgemäßen Druckfarben werden, wenn sie auf einer Aluminiumoberfläche verwendet werden sollen, so zusammen- gemischt, daß sie Oberflächenspannungen bei 20,0°C von etwa 28 bis 40 dyn cm haben. Zur Verwendung auf anderen Metalloberflächen, z.B. aus Stahl und verzinnem Stahl, sowie auf Oberflächen mit organischen Überzügen, wie sie üblicherweise bei der Herstellung von Stahldosen verwendet werden, sind Werte der Oberflächenspannung der Druckfarben von etwa 22 bis 35 erforderlich, wobei der untere Teil dieses Bereichs im allgemeinen bevorzugt wird.

Um zur Formulierung einer Strahldruck-Druckfarbe für Metaldosen bzw. -büchsen wirksam zu sein, muß das Lösungsmittelmedium rasch genügende Mengen der Harzkomponente des Farbstoffs und des Elektrolyten auflösen, um den gewünschten Wert der Adhäsion, der Leitfähigkeit und des visuellen Auftreffens der Druckfarbennischung zu erhalten. Da weiterhin in den Druckfarbenezuführungs- und -zurückführungssystemen eine gewisse Verdampfung des Lösungsmittels erfolgt, wodurch die Feststoffkonzentration der Mischung in diesen Gegenden erhöht wird, muß das Lösungsmittel eine umgekehrte Lösungsmittelkraft haben, die ausreichend ist, daß in dieser Situation eine Ausfällung verhindert wird.

Obgleich eine Eindampfung des Lösungsmittels aus den Tintenzuführungs- und -rückführungssystemen im allgemeinen unerwünscht ist, ist es wichtig, daß das Lösungsmittel rasch von der aufgedruckten Bildstelle verdampft, damit die aufgedruckten Markierungen bzw. Zeichen sofort nach Durchführung des Druckvorgangs schmier- und fuchtigkeitsf st zurückbleiben. Das Lösungsmittel muß daher ein zufriedenstellend s Gleichgewicht der Verdampfungsigenschaften zwischen di sen beiden entgegenges tzten Zielen erreichen.

. 10 .

Die Harzkomponente einer Strahldruck-Druckfarbe für das Bedrucken von Metall muß jedenfalls einer Vielzahl von Erfordernissen genügen. Von primärer Wichtigkeit ist die Fähigkeit des Harzes, fest an der Metalloberfläche, auf die die Druckfarbe aufgedruckt wird, zu haften und diese starke Haftung bei weit variierenden Bedingungen der Feuchtigkeit und der Temperatur aufrechtzuerhalten. Wenn die Druckfarbe auf die Metalloberfläche aufgebracht worden ist, dann muß sie aushärten oder rasch und fest an dem Metall selbst in Gegenwart von etwas Feuchtigkeit haften. Sie muß weiterhin einen hohen Grad der Feuchtigkeitsbeständigkeit haben und ihre Haftung nicht nur an dem Metall aufrechterhalten, sondern auch den Farbstoff, der wasserempfindlich sein kann, von den Wirkungen der Feuchtigkeit schützen, die zu einem Ausbluten des Farbstoffs in die umgebenden Stellen führen würde.

Die Harzkomponente muß auch sehr leicht in dem Lösungsmittelmedium löslich sein, um eine stabile, niederviskose Lösung zu bilden, so daß in dem Lösungsmittel wirksame Mengen aufgelöst werden können, ohne daß die Viskosität der Mischung zu stark erhöht wird. In ähnlicher Weise muß die elektrolytische Komponente auch bei Konzentrationen gut unterhalb ihrer Löslichkeitsgrenze wirksam sein, damit die gewünschten Tropfenablenkungseigenschaften erhalten werden, ohne daß die Gefahr einer Ausfällung und Verstopfung des Systems besteht.

Wie bereits zum Ausdruck gebracht wurde, enthalten die erfindungsgemäßen Druckfarben einen Farbstoff, ein Lösungsmittelgemisch, eine Harzkomponente und einen Elektrolyten. Alle diese Komponenten müssen in einem sorgfältig ausgewählten Verhältnis vorhanden sein, damit ein zufriedenstellender Betrieb der Druckfarbe in einer Strahldruck-Druckvorrichtung erhalten wird.

Lösungsmittelgemisch

Obgleich die Gesamtdruckfarbenmischung für spezielle Zwecke auch geringere Mengen von anderen Lösungsmitteln enthalten kann, ist doch das primäre Lösungsmittelgemisch eine Mischung aus Methanol und Wasser, und zwar in solchen Verhältnismengen, daß die Oberflächenspannung der Druckfarbe weniger als etwa 40 dyn cm, gemessen bei 20,0°C, ist. Zum Drucken auf die Oberfläche von Aluminiummetall sollte das Gewichtsverhältnis von Wasser zu Methanol im Bereich von 1:1,5 bis 1:5 liegen. Das bevorzugte oder optimale Verhältnis beträgt etwa 1:3, da dieses Verhältnis Druckfarben mit einer Oberflächenspannung von etwa 30 bis 35 dyn cm enthält. Wenn das Lösungsmittelgemisch eine höhere als die gewünschte Konzentration von Wasser enthält, dann neigt die resultierende Tinte dazu, auf der Metalloberfläche Tröpfchen zu bilden, während eine besonders hohe Methanolkonzentration es bewirkt, daß die Druckfarbe zu stark auf der Metalloberfläche sich ausbreitet, wodurch ein Schmieren oder eine Verwischung der aufgedruckten Zeichen bewirkt wird. Da die Benetzungseigenschaften von Stahl und zinnplattiertem Stahl sich etwas von denjenigen des Aluminiums unterscheiden, wenn diese Metalle das Drucksubstrat darstellen, muß das Lösungsmittelverhältnis entsprechend eingestellt werden. In diesem Falle beträgt das Verhältnis Wasser:Methanol 1:3 bis etwa 1:10, wobei ein Verhältnis von etwa 1:8 bevorzugt wird. Auf diese Weise werden Druckfarben mit dem gewünschten Oberflächenspannungsbereich von 20 bis 30 dyn cm erhalten.

Zusätzlich zu Methanol und Wasser enthält das Lösungsmittelgemisch auch oftmals etwas Äthanol, als Primärlösungsmittel für die Harzkomponente verwendet wird. Im allgemeinen hat das Äthanol einen unerwünschten Erhöhungseffekt auf die Viskosität der Druckfarbenmischung, und die Gesamtmenge des Lösungsmittels sollte daher nicht über etwa die Hälfte des in der Druckfarbe vorhandenen Wassers hin-

- 29.

ausgehen. Anders ausgedrückt, das Verhältnis von Wasser zu Äthanol sollte mindestens 2:1 betragen und vorzugsweise wesentlich höher sein, damit die Viskosität der Druckfarbe bei einem gewünscht niedrigen Wert gehalten wird.

Eine geringe Menge Ammoniak, in Form einer konzentrierten wäßrigen Lösung, wird zu der Druckfarbe gegeben, um das System in dem pH-Bereich von 8,0 bis 9,5 zu halten. Der bevorzugte pH-Bereich von 8,6 bis 8,8 wird im allgemeinen durch Zugabe von etwa 1 Gew.% konzentrierter Ammoniaklösung (26°Bé) zu der Druckfarbe gegeben. Naturgemäß kann die Menge dieser Komponente entsprechend den oben angegebenen pH-Erfordernissen variiert werden.

Die Kontrolle des pH-Werts der Druckfarbenmischung ist für die erfolgreiche Verwendung der Druckfarbe beim Strahldrucken wichtig. Eine höhere Alkalinität, als durch den angegebenen pH-Bereich angezeigt, führt zu einem langsamen Trocknen der Druckfarbe auf der bedruckten Oberfläche und zu einer relativ schlechten Adhäsion, während ein pH-Wert unterhalb des annehmbaren Bereichs die Stabilität der Mischung beeinträchtigen kann, wodurch eine Schlamm Bildung in dem System und eine Verstopfung der Druckstrahlöffnungen bewirkt werden.

Wenn der gewünschte Farbstoff oder das gewünschte Pigment eine relativ begrenzte Löslichkeit in den oben beschriebenen Lösungsmittelmedien hat, dann kann die Mischung durch Einschluß einer mäßigen Menge eines zusätzlichen Lösungsmittels modifiziert werden, in dem der Farbstoff eine hohe Löslichkeit hat. Methylcellosolve hat sich in dieser Hinsicht als sehr zufriedenstellend erwiesen, und es kann zu der Druckfarbenmischung in Mengen von bis zu etwa 30 Gew.%, wie erforderlich, um das Färbemittel in der Lösung zu stabilisieren, zugesetzt werden. Methylcellosolve-Mengen von mehr als 30 Gew.% der Mischung sind zu vermeiden, wenn die Druck-

farbe die Oberfläche des Metalldrucksubstrats zufriedenstellend benetzen soll.

#### Harzkomponente

Die bevorzugte Harzkomponente ist entwachster und gebleichter Schellack oder sein Äquivalent, obgleich jedes beliebige, vergleichbare Harz mit den erforderlichen Eigenschaften der Löslichkeit in dem Lösungsmittelmedium und der Fähigkeit, die Farbkomponente auf der Metalloberfläche zu verankern, zufriedenstellenderweise in der Druckfarbe verwendet werden kann. Im allgemeinen ist eine hohe Harzkonzentration anzustreben, damit der Farbstoff oder das Pigment am festesten auf der bedruckten Oberfläche verankert wird. Somit können bis zu und tatsächlich auch mehr als etwa 7 Gew.-%, sogar manchmal bis zu und mehr als 12 Gew.-%, sowie in manchen Fällen sogar bis zu 25 Gew.-% der Harzkomponente zufriedenstellend in erfindungsgemäßen Druckfarben verwendet werden. Die Harzkonzentration ist jedoch durch eine unerwünschte Zunahme der Viskosität begrenzt, die auftritt, wenn die Harzmenge in der Mischung zunimmt. Schellack hat sich in einer Menge von etwa 1 bis etwa 7 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung der Druckfarbe, als zufriedenstellend erwiesen, um das Pigment zu verankern, ohne daß die Viskosität der Druckfarbe über die Druckeignung beim Strahldrucken unter Verwendung einer Öffnung mit einem Durchmesser von  $7,62 \times 10^{-3}$  cm erhöht wird. Etwas höhere Schellackgehalte sind zufriedenstellend, wenn die Größe der Öffnung entsprechend, wie die Viskosität aufgrund des höheren Harzgehalts zunimmt, vergrößert wird.

#### Elektrolytkomponente

Die Elektrolytkomponente, die erforderlich ist, damit die Tintentröpfchen die richtige elektrische Ladung aufnehmen und halten, stellt ein Salz oder ein Salzgemisch dar, welches in dem Druckfarbenmedium löslich ist und das auf die Druckvorrichtung oder auf das Drucksubstrat keine schädlichen Einflüsse ausübt. Zu diesem Zweck sind besonders zufriedenstellend Dimethylamin-hydrochlorid und Lithiumchlorid, obgleich auch andere Alkalimetallchlorid, -nitrate, -sulfate



und ähnlich lösliche Salze ebenfalls verwendet werden können. Dimethylamin-hydrochlorid, das eine hohe Löslichkeit in den oben beschriebenen Lösungsmittelmedien hat, ist aufgrund dieser Eigenschaft von besonderer Brauchbarkeit. Eine Elektrolytkonzentration von mindestens 0,7 Gew.% in der Druckfarbenmischung ist erforderlich, um der Druckfarbe einen Widerstand von weniger als etwa 200 Ohm-cm zu verleihen, damit die richtige Aufladung der Druckfarbentröpfchen während des Druckvorgangs erhalten wird. Diese Konzentration kann im Falle von Dimethylamin-hydrochlorid oder Lithiumchlorid auf 2 oder 3% oder sogar höher, wenn es gewünscht wird, erhöht werden, obgleich Mengen von mehr als etwa 1,5% unnötig sind und daher wirtschaftlich nicht zweckmäßig sind. Höhere Salzkonzentrationen führen zu Druckfarbenmischungen mit zunehmend niedrigerem Widerstand. Obgleich Druckfarben mit einem sehr niedrigen spezifischen Widerstand für das Strahldruck-Druckverfahren gut geeignet sind, bringen Widerstandswerte von weniger als etwa 100 Ohm-cm keinen besonderen Vorteil gegenüber Druckfarben mit einem Widerstand von etwa 100 bis 200 Ohm-cm mit sich. Die vorstehend genannten Alkalimetallsalze können auch in Konzentrationen von etwa 0,7 bis 2% verwendet werden, wobei aber höhere Konzentrationen sowohl unnötig sind als auch schwierig aufrechtzuerhalten sind, weil diese Materialien in den Lösungsmittelmedien, die in den erfindungsgemäßen Druckfarben verwendet werden, nur begrenzt löslich sind. Die bevorzugte Konzentration von Dimethylamin-hydrochlorid und/oder Lithiumchlorid beträgt etwa 1,5 Gew.%, bezogen auf die Zusammensetzung der Druckfarbe.

#### Färbekomponente

Zum zufriedenstellenden Betrieb der Druckfarbe in einer Strahldruck-Druckvorrichtung muß das Färbematerial in dem Lösungsmittelmedium vollständig aufgelöst sein. Aus diesem Grunde sind für die Zwecke dieser Erfindung nur Farbstoffe geeignet, die in Wasser-Methanol-Gemischen unter Er-

halt der gewünschten Farbintensität eine genügende Löslichkeit haben. Farbstoffe des sog. basischen Typs, wie z.B. Rhodamin, Methylviolett, Kristallviolett, Chrysoidin, Auramin und Victoriablau, haben sich für die erfindungsgemäßen Druckfarben als zufriedenstellend erwiesen und sie können in Konzentrationen verwendet werden, die entsprechend der gewünschten Farbtiefe innerhalb der jeweiligen Löslichkeitsgrenzen der Farbstoffe variieren können. Gewünschtenfalls kann eine mäßige Menge eines Lösungshilfsmittels für den Farbstoff, z.B. Methylcellosolve, zugesetzt werden, um die Farbstofflösung in der Druckfarbenmischung zu stabilisieren. Rhodamin und Methylviolett können z.B. in allen beliebigen Mengen bis zu etwa 5 Gew.% der Druckfarbe zugesetzt werden, obgleich 2 bis 3% dieser Färbemittel im allgemeinen als ausreichend angesehen werden, um die angemessene Farbtiefe zu erhalten. Höhere Prozentmengen sind daher wirtschaftlich nicht zweckmäßig. Victoriablau kann in Mengen von etwa 0,5% bis zu seiner Löslichkeitsgrenze verwendet werden, um stabile Druckfarben mit etwa 1,5 Gew.%, bezogen auf die Druckfarbe, zu erhalten, wenn das Lösungsmittelgemisch hauptsächlich aus Methanol und Wasser besteht. Die Zugabe von 20 Gew.% Methylcellosolve erhöht die Aufnahmefähigkeit der Druckfarbe für den Victoriablau-Farbstoff auf bis zu etwa 2,5%, ohne daß ein Verlust der Stabilität gegenüber einer Schlamm- oder Ausfällung erfolgt. Geringere Mengen des gleichen solubilisierenden Lösungsmittels erhöhen naturgemäß die Löslichkeit des Färbemittels um erwartet niedrigere Mengen.

Somit wurde vorstehend eine Druckfarbe für das Strahldruck-Drucken beschrieben, welche im wesentlichen aus einer Lösung der folgenden Komponenten besteht:

- (a) etwa 1 bis 5 Gew.% einer Harzkomponente,
- (b) etwa 0,7 bis 2 Gew.% eines Elektrolyten,
- (c) etwa 0,5 bis 5 Gew.% einer Färbekomponente,
- (d) etwa 0 bis 30 Gew.% Methylcellosolve, und

- 26 -

(e) zum Rest aus einem Gemisch aus Wasser und einem niederen aliphatischen einwertigen Alkohol mit einem Verhältnis von Wasser zu Alkohol von 1:1,5 bis 1:10, wobei die Verhältnismengen dieser Komponenten innerhalb der genannten Grenzen so bemessen sind, daß die Druckfarbe bei 20,0°C eine Oberflächenspannung von etwa 22 bis 40 dyn cm, eine Viskosität bei 20,0°C von etwa 1,75 bis 3,0 cP und einen Widerstand von weniger als etwa 200 Ohm-cm aufweist, und wobei sie durch Zugabe von Ammoniumhydroxid auf einen pH-Wert von 8,0 bis 9,5 eingestellt worden ist.

Es wurde nun weiterhin festgestellt, daß der Arbeitsbereich der Viskosität einer Druckfarbe, die in einer Strahldruck-Druckvorrichtung mit einer Düsenöffnung mit einem Durchmesser von  $7,62 \times 10^{-3}$  cm (0,003 in.) verwendet werden soll, nicht mehr als etwa 5 cP bei 20,0°C (68°F) sein darf, wobei für ein überlegenes Verhalten die besten Viskositätswerte 1,90 bis 2,0 betragen. Die Viskosität kann zwar etwas höher sein als die obigen Werte, wenn der Durchmesser der Öffnung z.B. auf  $12,70 \times 10^{-3}$  cm (0,005 in.) erhöht wird, doch ist in jedem Falle eine Druckfarbe mit einer Viskosität von weniger als 10 cP und vorzugsweise von weniger als etwa 5 cP bei 20,0°C sehr anzustreben. Der Widerstand kann sich von etwas weniger als 100 Ohm-cm bis etwa 1000 Ohm-cm erstrecken, wobei der am meisten zweckmäßige Wert etwa 150 bis 300 Ohm-cm beträgt. Ein Widerstand von mehr als etwa 1000 Ohm-cm bringt Probleme hinsichtlich des Erhalts der richtigen Aufladung der Tröpfchen mit sich, so daß in diesem Fall die Ablenkbarkeit der Tröpfchen in einem elektrischen Feld in irreführender Weise beeinträchtigt wird.

Es ist weiterhin festgestellt worden, daß die vierte grundsätzliche Komponente der Druckfarbe, nämlich der Elektrolyt, keine wesentlich Komponente der Druckfarbe darstellt, obgleich er in einem zweckmäßigen Bestandteil darstellt.

- 87 -

Somit können die Druckfarben für das Strahldruck-Drucken zusätzlich zu den obengenannten drei grundlegenden Komponenten auch zweckmäßigerweise eine vierte fakultative Komponente enthalten, die sich für die Druckfarbe hinsichtlich der Natur der Vorrichtung und des Verfahrens beim Strahldruck-Drucken eignet. Hierbei handelt es sich um einen Elektrolyten, der zweckmäßigerweise zugesetzt wird, damit den Druckfarbentröpfchen eine starke, reproduzierbar variable elektrolytische Aufladung verliehen wird, welche ihrerseits eine kontrollierte, reproduzierbare Ablenkung der Tröpfchen durch Anlegung eines elektrischen Felds an den Strom der Tröpfchen ermöglicht.

Wie oben bereits ausgeführt wurde, sind die Eigenschaften des Lösungsmittels und die charakteristischen Eigenschaften, die der Druckfarbe durch das Lösungsmittel verliehen werden, für die Erfindung von überlegener Wichtigkeit. Es wurde schon zum Ausdruck gebracht, daß die gesamte Druckfarbenmischung eine sehr niedrige Viskosität haben muß. Zufriedenstellende Ergebnisse werden ohne weiteres mit Druckfarben mit einer Viskosität so hoch wie etwa 5 cP bei 20,0°C erhalten, und es ist möglich, mit einer Druckfarbe zu arbeiten, die eine Viskosität hat, welche an 10 cP herankommt, obgleich der Strahldruck-Druckprozeß zunehmend schwieriger kontrollierbar wird, wenn die Viskosität der Druckfarbe zunimmt. Eine Viskosität von etwa 1,90 cP wird als optimal angesehen. Da die Harzkomponente dazu neigt, die Viskosität des Lösungsmittels zu erhöhen, ist es daher erforderlich, daß das Lösungsmittel eine sehr niedrige Viskosität aufweist, um einen unerwünschten Viskositätsanstieg als Ergebnis der Vermischung zu vermeiden. Es sind wenige Lösungsmittel dazu imstande, diesen strikten Viskositätsanforderungen sowie den anderen funktionellen Anforderungen der erfindungsgemäßen Druckfarben genüge zu tun. Nur die aliphatischen einwertigen Alkohole mit niedrigem Molekulargewicht, wie z.B. Methyl-, Äthyl-, n-Propyl- und Isopropylalkohol, die entwed r

28.

für sich oder im Gemisch verwendet werden können, zeigen die richtige Kombination einer niedrigen Viskosität, einer Löslichkeit für die basischen Farbstoffe und für die Elektrolyten, einer Wassermischbarkeit und von Oberflächenspannungseigenschaften, die für diesen Zweck erforderlich sind. Hierin soll die verwendete Bezeichnung "niedrige aliphatische einwertige Alkohole" die vier obengenannten Alkohole bezeichnen.

Allgemein gesprochen sind Druckfarbenmischungen mit der niedrigsten Viskosität solche, bei denen die Alkohol-lösungsmittelkomponente Methylalkohol oder ein Gemisch aus Methyl- und Äthylalkohol ist. Der Ersatz des Methylalkohols durch einen der Propylalkohole führt bei einer gegebenen Zusammensetzung der Druckfarbe zu einer Druckfarbe mit etwas höherer Viskosität, wie in den anschließenden Beispielen gezeigt werden wird. Ein optimales Verhalten wird in einer Strahldruck-Druckvorrichtung mit einem Durchmesser der Düsenöffnung von  $7,62 \times 10^{-3}$  cm mit Druckfarben erhalten, die eine Viskosität von etwa 1,75 bis 3 cP bei  $20,0^{\circ}\text{C}$  haben. Viskositäten in diesem Bereich werden mit Methylalkohol oder einem Gemisch aus Methyl- und Äthylalkohol als organisches Lösungsmittel erhalten. Vergleichbare Druckfarben, die mit Propylalkohol als Lösungsmittel hergestellt worden sind, haben Viskositäten im Bereich von 3 bis 5 cP oder mehr. Die üblichen Druckstrahl-Druckvorrichtungen mit Düsenöffnungen von  $7,62 \times 10^{-3}$  cm arbeiten zufriedenstellend mit Druckfarben mit einer Viskosität von bis zu etwa 5 cP oder geringfügig darüber, während Druckfarben mit höherer Viskosität (bis zu etwa 8 bis 10 cP) zwar ebenfalls als annehmbar angesehen werden, jedoch größere Düsenöffnungen, höhere Preßdrücke und erhebliche Veränderungen des elektrischen Systems und der geometrischen Verhältnisse der Druckvorrichtung erforderlich machen. Es wird daher praktisch und wirtschaftlich bevorzugt, daß Druckfarben mit einer Viskosität von wenig als etwa 5 cP verwendet werden. Es ist zu beachten, daß die Viskosität

709839/0183

- 29 -

der Druckfarbenmischungen nicht nur durch die Viskosität des Lösungsmittels allein bestimmt wird, sondern auch durch die Konzentrationen der anderen Bestandteile der Druckfarbe, z.B. insbesondere der Harzkomponente, des Wassers und der fakultativ vorgesehenen, modifizierenden Additive beeinflusst wird, wie es nachstehend näher erläutert werden wird.

Oben wurde weiterhin bereits darauf hingewiesen, daß die Fähigkeit des Lösungsmittels, das Substrat zu benetzen, gemessen anhand der Oberflächenspannung des Lösungsmittels und der dieses enthaltenden Druckfarbe, von großer Wichtigkeit ist und sorgfältig kontrolliert werden muß.

Insbesondere benetzen Methyl-, Äthyl-, Propyl- und Isopropylalkohol mit Oberflächenspannungen von 22, 23, 24 bzw. 22 dyn cm bei Umgebungstemperatur das Aluminium so rasch, daß die Metalloberfläche von dem Lösungsmittel, das sich ausbreitet und mit den anderen Tröpfchen vermischt, überflutet wird, so daß die Grenzen von Zeichen, die mittels dieser Lösungsmittel abgedruckt werden, verwischt werden.

#### Lösungsmittelgemisch

Obgleich die Gesamtdruckfarbenmischung für spezielle Zwecke auch geringfügige Mengen anderer Lösungsmittel enthalten kann, ist doch das primäre Lösungsmittelgemisch eine Mischung aus einem oder mehreren niedrigen aliphatischen Alkoholen, wie sie vorstehend genannt wurden, und aus Wasser, und zwar in solchen Verhältnismengen, daß die Oberflächenspannung der Druckfarbe weniger als etwa 40 dyn cm, gemessen bei 20,0°C, ist. Zum Aufdrucken auf die Oberfläche von Aluminiummetall sollte das Gewichtsverhältnis von Wasser zu der Alkoholkomponente im Bereich von etwa 1:1,5 bis 1:5 liegen, wobei das bevorzugte oder optimale Verhältnis etwa 1:3 beträgt, da dies s V rhältnis Druckfarben liefert, di Ob r-flächenspannungen von etwa 30 bis 35 dyn cm haben.

- 30 -

Zusätzlich zu Methanol und Wasser enthält das Lösungsmittelgemisch der bevorzugten Druckfarbenzusammensetzungen oftmals auch etwas Äthanol, das als Primärlösungsmittel für die Harzkomponente verwendet wird. Wie bereits ausgeführt wurde, haben Äthylalkohol und die Propylalkohole höhere Viskositäten als der Methylalkohol, und die Viskosität einer bestimmten Druckfarbenmischung variiert naturgemäß erheblich, jenachdem welche Alkohole man zusetzt und in welchen Verhältnismengen man diese verwendet. Die Auswahl der Alkoholkomponente hängt von den spezifischen Eigenschaften, die für die fertige Druckfarbe gewünscht werden, ab. Wenn ein rasches Trocknen und/oder eine sehr niedrige Viskosität erforderlich sind, dann wird die Alkoholkomponente notwendigerweise in erster Linie Methylalkohol sein. Wenn ein langsameres Trocknen und eine etwas höhere Viskosität in einem gegebenen Falle toleriert werden können, dann kann ein Teil des Methylalkohols oder der ganze Methylalkohol durch Äthyl-, n-Propyl- oder Isopropylalkohol ersetzt werden. Mischungen, in denen diese weniger flüchtigen Alkohole verwendet werden, benötigen eine geringere Ergänzungsmenge des Lösungsmittels und sie sind gegenüber Verstopfungsproblemen der Leitungen weniger empfindlich, die mit der schnellen Verdampfung von Druckfarbenlösungsmitteln einhergehen. Im allgemeinen werden Druckfarben mit einer sehr niedrigen Viskosität, insbesondere von unterhalb etwa 3 cP bei 20,0°C, bevorzugt, obgleich auch Druckfarben mit etwa 5 cP bei 20,0°C sehr zufriedenstellend verwendet werden können und obgleich in extremen Fällen, bei denen hohe Preßdrücke und relativ große Düsenöffnungen (z.B.  $12,70 \times 10^{-3}$  cm) angewendet werden, Druckfarben verwendet werden können, die eine Viskosität von 8 bis 10 cP bei 20,0°C haben.

In jeder Druckfarbenmischung muß die jeweils verwendet Alkoholkomponente im ausgewählten Verhältnis zu der vorhandenen Wassermenge in der Druckfarbe sein, wobei die Verhältnismengen für einen zufriedenstellenden Betrieb innerhalb der oben angegebenen Grenzen liegen.

- 31.

Eine geringe Menge an Ammoniak oder einem ähnlichen alkalischmachenden Mittel wird in Form einer konzentrierten wäßrigen Lösung zu der Druckfarbe gegeben, um den pH-Wert des Systems im Bereich von 8,0 bis 9,5 zu halten. Der bevorzugte pH-Bereich von 8,6 bis 8,8 wird im allgemeinen durch Zugabe von etwa 1 Gew.% einer konzentrierten Ammoniaklösung (26° Bé) zu der Druckfarbe aufrechterhalten. Naturgemäß kann im Einzelfall die Menge dieser Komponente oder eines äquivalenten Ersatzmittels, das zugesetzt wird, je nach den oben beschriebenen pH-Bedingungen variiert werden.

Wie oben bereits ebenfalls ausgeführt wurde, ist die Kontrolle des pH-Werts der Druckfarbenmischung für die erfolgreiche Verwendung der Druckfarbe beim Strahldruck-Drucken von Wichtigkeit. Eine zu starke Alkalinität über den angegebenen pH-Bereich hinaus führt zu einem langsamen Trocknen der Druckfarbe auf einer bedruckten Oberfläche und zu einer relativ schlechten Adhäsion, während ein pH-Wert unterhalb des annehmbaren Bereichs die Stabilität der Zusammensetzung schwerwiegend beeinträchtigen kann, wodurch eine Schlamm Bildung in dem System und ein Verstopfen der Druckstrahlöffnungen bewirkt wird.

Wenn der gewünschte Farbstoff oder das gewünschte Pigment eine relativ begrenzte Löslichkeit in den vorstehend beschriebenen Lösungsmittelmedien hat, dann kann die Mischung durch Zugabe einer mäßigen Menge eines zusätzlichen Lösungsmittels modifiziert werden, in dem der Farbstoff eine hohe Löslichkeit hat und das eine niedrige Oberflächenspannung und niedrige Viskosität hat, sowie mit dem Wasser vollständig mischbar ist und schließlich eine geeignete Verdampfungsrate hat. In dieser Hinsicht haben sich bestimmte der relativ niedermolekularen Glykoläther, z.B. Äthylenglykol-monomethyläther (üblicherweise als Methylcellosolv bekannt), Äthylenglykol-monoäthyläther (üblicherweise als Cellosolve b bekannt), Propylenglykol-monomethyl-



17% Schellack enthalten, was <sup>33.</sup> eine wirksame Pigmentverankerungskapazität innerhalb des bevorzugten Betriebsbereichs von 1,75 bis 5 cP der Viskosität der Gesamtdruckfarbe ergibt, welche im Zusammenhang mit Düsenöffnungen mit einem Durchmesser von etwa  $7,62 \times 10^{-3}$  cm genannt wurden. Es können etwas höhere Schellackgehalte toleriert werden, wenn die Größe der Öffnung proportional in dem Maß erhöht wird, wie die Viskosität aufgrund des höheren Harzgehaltes zunimmt. Somit kann bei Öffnungen mit einem Durchmesser von  $12,70 \times 10^{-3}$  cm der Schellackgehalt so hoch wie etwa 25 Gew.% betragen, wobei naturgemäß bei Druckfarben mit höheren Schellackgehalten die Menge des Wassers und der höheren Alkohole bei einem Minimalgehalt gehalten wird, der mit den Erfordernissen der Substratbenetzbarkeit, der Trocknungsgeschwindigkeit und der Schlammbildungsverhinderung, wie sie vorstehend erwähnt wurden, im Einklang steht.

Es ist bereits zum Ausdruck gebracht worden, daß die Verwendung von Äthyl- und Propylalkohol zu Druckfarben mit höherer Viskosität als bei Verwendung von Methylalkohol als primärem Alkohollösungsmittel führt. Da eine Erhöhung der Menge der Harzkomponente auch dazu neigt, die Viskosität zu erhöhen, wird ersichtlich, daß zur Aufrechterhaltung eines gewünschten Viskositätswertes bei Verwendung von Propylalkohol weniger Schellack eingesetzt wird als bei Verwendung von Methylalkohol als Lösungsmittel. So hat z.B. eine Druckfarbenmischung, die folgendes enthält (ausgedrückt durch das Gewicht):

2,0% Rhodaminfarbstoff  
3,0% Ammoniak  
9,5% Schellack  
9,5% Äthylalkohol  
19,0% destilliertes Wasser  
58,0% Isopropylalkohol,

eine Viskosität bei 20,0°C von 5,2 cP. Ein ähnlich Viskosi-

-32.

Äther und Propylenglykol-monoäthyläther als zufriedenstellend erwiesen, und diese Substanzen können zu der Druckfarbmischung in Mengen von bis zu etwa 30 Gew.%, wie sie zur Stabilisierung des Färbemittels in der Lösung erforderlich sind, zugegeben werden. Mengen der angegebenen Glykoläther von mehr als 30 Gew.%, bezogen auf die Mischung, sind jedoch zu vermeiden, wenn die Druckfarbe die Oberfläche des metallischen Drucksubstrats zufriedenstellend benetzen soll.

#### Harzkomponente

Wie bereits oben zum Ausdruck gebracht wurde, ist die bevorzugte Harzkomponente ein entwachster und gebleichter Schellack oder sein Äquivalent, obgleich jedes beliebige, vergleichbare Harz mit den erforderlichen Löslichkeitseigenschaften in dem Lösungsmittel und der Fähigkeit, die Farbkomponente auf der Metalloberfläche zu verankern, in der Druckfarbe zufriedenstellend verwendet werden könnte. Im allgemeinen ist eine hohe Harzkonzentration erwünscht, um den Farbstoff oder das Pigment am festesten auf der bedruckten Oberfläche zu verankern. Die Harzkonzentration ist jedoch durch die Viskositätserhöhung begrenzt, die erhalten wird, wenn die Harzmenge in der Mischung zunimmt.

Ferner kann mit steigender Konzentration des schellackartigen Harzes eine Wechselwirkung zwischen dem Harz und der Färbekomponente auftreten, die zu einer Schaumbildung oder einer Schlamm Bildung der Druckfarbe führen kann. Diese Erscheinung tritt besonders bei solchen Mischungen zutage, die erhebliche Wassermengen enthalten. Dieses Problem kann nicht durch Eliminierung der wäßrigen Komponente überwunden werden, da etwas Wasser erforderlich ist, um die Oberflächenspannung der Druckfarbe innerhalb des Wirkungsbereichs zu halten, damit eine geeignete Benetzung des Substrats erhalten wird. Wenn die Alkoholkomponente in erster Linie Methylalkohol ist, dann kann die Druckfarbe etwa 1 bis

tät wird erhalten, wenn man Methylalkohol anstelle von Isopropylalkohol verwendet und den Schellackgehalt auf 17% erhöht. Wenn Äthylalkohol die einzige Alkoholkomponente ist, dann wird bei einem Schellackgehalt von 14% eine Viskosität von 5 cP erhalten.

#### Elektrolytkomponente

Damit die von den Düsen ausgespritzten Tröpfchen die richtige elektrische Aufladung erhalten und halten, muß die Druckfarbe einen spezifischen Widerstand innerhalb eines Bereichs von etwas unterhalb 100 Ohm-cm bis etwa 1000 Ohm-cm haben, wobei der bevorzugte Betriebsbereich zwischen etwa 150 und 300 Ohm-cm liegt. Es wurde festgestellt, daß einige der erfindungsgemäßen Druckfarbenmischungen naturgemäß einen spezifischen Widerstand innerhalb des Betriebsbereichs ohne die Notwendigkeit der Zugabe einer Elektrolytkomponente speziell zum Zwecke der Einstellung des Widerstands der Druckfarbe haben. Im allgemeinen hat es sich jedoch gezeigt, daß optimale Ergebnisse erhalten werden, wenn zu der Druckfarbe eine fakultative Komponente gegeben wird, die ein Salz oder ein Salzgemisch ist, welches in dem Druckfarbenmedium löslich ist und das auf die Druckvorrichtung oder das bedruckte Substrat keine nachteiligen Effekte ausübt. Für diesen Zweck besonders gut geeignet sind Dimethylamin-hydrochlorid und Lithiumchlorid, obgleich auch andere Alkalimetallchloride, -nitrate, -sulfate und ähnliche lösliche Salze ebenfalls verwendet werden können. Dimethylamin-hydrochlorid, das in den vorstehend beschriebenen Lösungsmittelmedien eine hohe Löslichkeit hat, ist aufgrund dieser Eigenschaft besonders gut geeignet.

Die Elektrolytkomponente kann in einer Menge zugesetzt werden, die wirksam ist, um den spezifischen Widerstand einer gegebenen Druckfarbe auf den gewünschten Wert zu reduzieren. Die wirksame Menge des Elektrolyten variiert von

0 bis 2 oder 3% oder höher, je nach dem ursprünglichen Widerstand der Druckfarbe und dem gewünschten Widerstand. Mengen der bevorzugten Elektrolyten, Dimethylamin-hydrochlorid und Lithiumchlorid, im Überschuß über etwa 1,5% werden im allgemeinen als nicht notwendig angesehen, und sie sind daher wirtschaftlich nicht zweckmäßig. Höhere Salzkonzentrationen ergeben eine Druckfarbenmischung mit zunehmend niedrigerem Widerstand. Obgleich auch Druckfarben mit einem sehr niedrigen spezifischen Widerstand für den Strahldruck-Druckprozeß ziemlich gut geeignet sind, bringen doch Widerstandswerte von weniger als etwa 100 Ohm-cm keinen besonderen Vorteil gegenüber solchen Druckfarben, deren Widerstand zwischen etwa 100 und 300 Ohm-cm liegt, wobei der letztere Bereich der Widerstandswerte als optimal angesehen wird. Die vorstehend genannten Alkalimetallsalze können ebenfalls in Konzentrationen bis zu etwa 2% verwendet werden, wobei höhere Konzentrationen sowohl unnötig sind als auch aufgrund der begrenzten Löslichkeit dieser Materialien in den Lösungsmittelmedien, die für die erfindungsgemäßen Druckfarbenmischungen verwendet werden, schwierig aufrechtzuerhalten sind. Aufgrund der größeren Löslichkeit in dem Alkohol-Wasser-Lösungsmittelsystem sind die bevorzugten Salze Dimethylamin-hydrochlorid und Lithiumchlorid, welche entweder allein oder im Gemisch mit einer Gesamtsalzkonzentration von etwa 1,5 Gew.% der Druckfarbenmischung verwendet werden können.

Die Erfindung wird in den Beispielen erläutert.

#### B e i s p i e l 1

Zu einem Gemisch aus 400 g Methanol, 175 g Wasser, 9 g Ammoniumhydroxid mit 26° Bé und 14,6 g Dimethylamin-hydrochlorid wurden 21 g Rhodaminfarbstoff, gelöst in 170 g Methanol, zusammen mit einer Lösung von 45 g Schllack in 105 g Äthanol gegeben.

Die resultierende Druckfarbe hatte eine Viskosität von 2,0 cP bei 20,0°C, einen Widerstand von 140 Ohm-cm, einen pH-Wert von 8,7 und eine Oberflächenspannung von 31 bis 32 dyn cm bei 20,0°C.

Die Druckfarbe wurde zum Strahldruck-Drucken von Markierungen bzw. Zeichen auf die Enden von Aluminiumbierdosen verwendet. Die aufgedruckten Markierungen trockneten sehr rasch, wodurch Bilder erhalten wurden, die eine ausgezeichnete Haftung an dem Substrat, eine hohe Abriebbeständigkeit und eine ausgezeichnete Wasserbeständigkeit hatten. Die Bilder bluteten geringfügig aus, als die Wasserdampfpasteurisierung erfolgte. Die Verwendung einer gleichen Menge von Lithiumchlorid anstelle des Dimethylamin-hydrochlorids lieferte äquivalente Ergebnisse, wobei die kleinen Tröpfchen der Druckfarbe, die aus den Strahldüsen ausgepreßt wurden, in jedem Falle rasch eine zufriedenstellende Aufladung annahmen, damit sie den gewünschten Ablenkungsgrad in dem elektrischen Feld erhielten, der für die Anordnung der Tröpfchen auf dem Substrat verantwortlich war. Ähnliche Ergebnisse können erhalten werden, wenn Auramin, Chrysoidin, Kristallviolett oder ein anderer basischer Farbstoff anstelle des Rhodamins in der obigen Mischung verwendet wird.

Während mehr als 60 Betriebsstunden der Druckvorrichtung mit der oben beschriebenen Druckfarbenmischung wurden die Verdampfungsverluste aus dem Druckfarbenzuführungssystem durch die wie benötigt erfolgende Zugabe einer Ergänzungsmischung ausgeglichen, welche 1100 ml Methanol, 50 ml Wasser und 20 ml Ammoniakwasser mit 26°Bé enthielt.

#### B e i s p i e l   2

7 g Victoriablau wurden in einem Gemisch aus 580 g Methanol, 220 g Wasser, 10 g Ammoniumhydroxid mit 26°Bé und 16 g Dimethylamin-hydrochlorid gelöst. Zu dem big n G misch

37.

wurden 48 g Schellack, gelöst in 112 g Äthanol, gegeben.

Die resultierende Druckfarbe hatte eine Viskosität von 2,0 cP bei 20,0°C, einen Widerstand von 125 Ohm-cm, einen pH-Wert von 9,2 und eine Oberflächenspannung von 31 bis 32 dyn cm bei 20,0°C.

Die obige Druckfarbe wurde zum Strahldruck-Drucken ähnlich wie in Beispiel 1 verwendet, wobei gleichwertige Ergebnisse mit der Ausnahme erhalten wurden, daß in diesem Fall die Druckfarbe einer Pasteurisierung ohne Ausbluten oder Verlust des Bildes auf der Oberfläche der Metalldose widerstand. Die Verwendung einer äquivalenten Menge von Lithiumchlorid anstelle des Dimethylamin-hydrochlorids lieferte gleich gute Ergebnisse. Die Ergänzungslösung, die in jedem Fall verwendet wurde, enthielt 110 ml Methanol, 75 ml Wasser und 20 ml Ammoniakwasser mit 26°Bé.

### Beispiel 3

Die Mischung des Beispiels 2 wurde modifiziert, indem die Victoriablau-Komponente auf 14 g erhöht wurde und indem 220 g Methylcellosolve als Lösungsvermittler für den Farbstoff zugesetzt wurden.

Die Druckfarbe hatte eine Viskosität bei 20°C von 1,95 cP, eine Oberflächenspannung bei 20,0°C von 32 dyn cm, einen Widerstand von 177 Ohm-cm und einen pH-Wert von 8,2.

Der resultierende Druck hatte eine hohe Qualität und er verhielt sich hinsichtlich der Abriebbeständigkeit ausgezeichnet. Die Wasserbeständigkeit wurde durch die Pasteurisierung mit Wasserdampf nicht nachteilig beeinflusst. Die Strahldruck-Druckvorrichtung arbeitete über einen Testzeitraum von 144 Stunden, ohne daß ein Versstopfen in irgendeiner Zone der Vorrichtung erfolgt und ohne daß es erforderlich

- 38 -

lich war, irgendeine Einstellung der Druckeinrichtung vorzunehmen, was auf ein sehr stabiles Druckfarbensystem hinweist. Die Gesamtstabilität dieser Druckfarbe gegenüber einer Ausfällung, einer Schlammbildung und einer Verstopfung der Teile der Vorrichtung ist überragend, was in erster Linie auf den solubilisierenden Einfluß der Methylcellosolve auf die Färbekomponente zurückzuführen ist.

#### B e i s p i e l 4

Zu 300 g Isopropylalkohol mit einem Gehalt von 12 g gelöstem Rhodaminfarbstoff wurden 100 g destilliertes Wasser und 100 g einer 50/50-Lösung von weißem Schellack in Äthylalkohol gegeben. Der pH-Wert der Farbstofflösung wurde auf 8,8 durch Zugabe von etwa 18 g konzentrierter wäßriger Ammoniumhydroxidlösung eingestellt. Die resultierende Druckfarbe hatte eine Viskosität von 5,2 cP bei 20,0°C, eine Oberflächenspannung von 30 bis 31 dyn bei 20,0°C und einen spezifischen Widerstand von 650 Ohm-cm.

Die obige Druckfarbe wurde zum Strahldruck-Drucken von Aluminiumdosen verwendet, wobei vollständig zufriedenstellende Ergebnisse hinsichtlich der Druckfarbentropfendefinition und der Abnutzungsbeständigkeit des aufgedruckten Bildes vor und nach dem Pasteurisieren der Dosen erhalten wurden. Aufgrund der relativ hohen Viskosität der Druckfarbe wurde der Preßdruck des Drucksystems erheblich über den Druck erhöht, der normalerweise bei Druckfarben mit dem bevorzugten Viskositätsbereich von 1,75 bis 3 cP angewendet wird.

Ähnlich zufriedenstellende Ergebnisse wurden erhalten, als n-Propylalkohol oder Äthylalkohol anstelle des Isopropylalkohols in der obigen Mischung verwendet wurde. Die Druckfarbe mit n-Propylalkohol hatte eine Viskosität von etwa 5 cP, während die Druckfarbe auf der Grundlage von

39.

Äthylalkohol eine Viskosität von etwa 3,4 hatte und daher im Vergleich zu einer Propylalkohol enthaltenden Druckfarbe einen etwas verminderten Preßdruck erforderte. In jedem Fall waren die Ergebnisse der Widerstands- und Oberflächenspannungsmessungen der Druckfarben im wesentlichen gleich wie oben und zur pH-Einstellung war ungefähr die gleiche Menge von Ammoniumhydroxid erforderlich.

Die Trocknungsgeschwindigkeiten der Propylalkohol enthaltenden Druckfarben waren, wie erwartet, etwas geringer als derjenigen, die mit Methyl- und Äthylalkohol hergestellt worden waren. Solche langsamer trocknenden Druckfarben sind im allgemeinen nur dann zufriedenstellend, wenn die Trocknungsgeschwindigkeit nicht kritisch ist, wie es in Situationen der Fall ist, wo sich an den Druckvorgang nicht unmittelbar eine Pasteurisierung oder ein anderer Prozeß, der den Druck zerstören oder verschmieren könnte, anschließt.

#### Beispiel 5

Die Mischung des Beispiels 1 wurde modifiziert, indem der Gehalt der Elektrolytkomponente, Dimethylaminhydrochlorid, auf 2,3 g oder etwa 0,25% der Gesamtdruckfarbenmischung vermindert wurde. Die resultierende Druckfarbe hatte eine Viskosität von 2,0 cP bei 20,0°C, einen pH-Wert von 8,9, eine Oberflächenspannung von 31 bis 32 dyn cm bei 20,0°C und einen spezifischen Widerstand von 520 Ohm-cm.

Die Verwendung dieser Druckfarbe in einer Strahl-druck-Druckvorrichtung mit Düsenöffnungen von gerade unter  $7,62 \times 10^{-3}$  cm lieferte eine sehr zufriedenstellende Druckqualität mit einer ausgezeichneten Haftung und einer hohen Beständigkeit gegenüber einem Abrieb und Wassereinflüssen.

#### Beispiel 6

Die Mischung des Beispiels 1 wurde modifiziert, in-



2611312

- 30 -

. 40 .

dem die Elektrolytkomponente vollständig weggelassen wurde. Die Viskosität und die Oberflächenspannung der Druckfarbe blieben unverändert, wobei der pH-Wert 9,0 und der spezifische Widerstand zu 725 Ohm-cm gemessen wurde. Diese Druckfarbe wurde zum Aufdrucken von Markierungen auf die Endoberflächen von Aluminiumbierdosen verwendet, und es wurde festgestellt, daß die Druckfarbe durch einen ununterbrochenen Zeitraum von 6 Tagen zufriedenstellend arbeitete, wobei die gedruckten Markierungen eine zufriedenstellende Definierung, Haftung an dem Substrat und Beständigkeit gegenüber Abrieb und Wassereinflüssen hatte.

#### B e i s p i e l 7

Eine blaue Druckfarbe wurde hergestellt, indem 14 g Victoriablau in einem Gemisch aus 580 g Methylalkohol, 220 g Äthylenglykol-monomethyläther, 220 g Wasser und 10 g Ammoniumhydroxid mit 26°Bé aufgelöst wurden. Zu diesem Gemisch wurden 48 g Schellack, gelöst in 112 g Äthylalkohol, gegeben.

Die obige Druckfarbe, die kein zugesetztes Salz als Elektrolytkomponente enthielt, hatte einen spezifischen Widerstand von 630 Ohm-cm und eine Viskosität von 1,95 cP bei 20,0°C, eine Oberflächenspannung von 32 dyn cm und einen pH-Wert von 9,4. Die Druckfarbe verhielt sich zufriedenstellend in einer Strahldruck-Druckvorrichtung, und sie lieferte gedruckte Markierungen auf den Enden von Aluminiumbierdosen mit zufriedenstellender Definition, Abriebbeständigkeit und Beständigkeit gegenüber einer Wasserdampfpasteurisierung. Die Druckfarbe hatte eine gute Stabilität und sie brachte keine Probleme hinsichtlich des Verstopfens von Leitungen oder Öffnungen während ausgedehnter Betriebszeiten der Vorrichtung mit sich.

709839/0183

Der zufriedenstellende Betrieb der Druckfarben der Beispiele 4 bis 7, bei denen der spezifische Widerstand über 500 Ohm-cm hinausgeht, weist darauf hin, daß Druckfarben mit sehr wenig oder keinem zugesetzten Elektrolyten verwendet werden können, solange das richtige Gleichgewicht des Lösungsmittelsystems so aufrechterhalten wird, daß die Oberflächenspannung, die Viskosität, der pH-Wert und der Widerstand innerhalb der oben angegebenen kritischen Grenzen bleiben. In diesem Fall genügen die gedruckten Markierungen bzw. Zeichen den gewünschten Kriterien hinsichtlich der erforderlichen Eigenschaften, die zuvor genauer beschrieben worden sind.

#### Beispiel 8

Bei einer geringfügigen Modifizierung der Druckfarbenzusammensetzung des Beispiels 2 wurde festgestellt, daß eine zufriedenstellende pH-Einstellung auch mit anderen flüchtigen, mit Wasser mischbaren, alkalischmachenden Mitteln als Ammoniumhydroxid, wie z.B. Methylamin, Dimethylamin und Diäthylamin, erhalten werden kann. Alkalimetallhydroxide können ebenfalls verwendet werden, doch werden sie für diesen Zweck als weniger gut geeignet angesehen, da sie dazu neigen, das Erhärten der Harzkomponente zu verhindern, wodurch diese gummiartig bleiben und die Adhäsion der Druckfarbe an dem Substrat nachteilig beeinflusst wird.